

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310808

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	MCQ	7442-4 J		
B 0 1 J 32/00		7821-4 G		
C 0 8 F 2/22	MBX	7442-4 J		
220/32	MMP	7242-4 J		
// C 0 9 C 3/10	P B Z	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-120868	(71)出願人	000237112 富士シリシア化学株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地
(22)出願日	平成4年(1992)5月13日	(72)発明者	伊藤 睦弘 宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3 富士デヴィソン化学株式会社テクニカル センター内
		(72)発明者	長井 勝利 山形県米沢市下花沢二丁目6番61号
		(74)代理人	弁理士 足立 勉

(54)【発明の名称】 エポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法

(57)【要約】

【目的】 反応性を有する有機高分子で被覆され機能化された無機微粒子を効率的に製造する。

【構成】 無機微粒子を特定のカチオン界面活性剤と重合開始剤とを含む水性懸液中に分散させた後、エポキシ基含有モノマーを添加し重合させる。

【効果】 エポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子が凝集することなく良好に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機微粒子を長鎖アルキルアンモニウム塩よりなるカチオン界面活性剤と過硫酸カチオン又は過硫酸アンモニウムよりなる重合開始剤とを含む水性媒体中に分散させ、更に、エポキシ基含有モノマーを添加することにより前記微粒子の表面において重合させることを特徴とするエポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法に関するものであり、詳しくは反応性を有する有機高分子で被覆され機能化された無機微粒子の製法に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、例えば吸着剤又は酵素の担体等として、各種の球状樹脂を用いたものが知られている。ところがこの種の樹脂は、素材が有機ポリマーのものであるので、耐熱性、耐有機溶剤性、機械的強度等に問題がある。従って、上記欠点を補うために、金属酸化物等からなる多孔質の無機球体に表面処理を施したものが提案されている。

【0003】この表面処理の一つの方法としては、シラン系等のカップリング剤を用いて無機粉体の表面を有機物で被覆する方法が知られている。ところがこの方法では、高価なシランカップリング剤を使用し、更に工程が複雑になりコストが高くなることなどの欠点があった。

【0004】また、上記カップリング剤を使用する代わりに、ビニルモノマーなどを用いて無機粉体の表面を有機ポリマーで被覆しようとする、と、重合が進むにつれて、無機粉体同志が有機ポリマーによって結び付けられ、凝集して塊状となったり、或は粉体表面の細孔が塞がってしまうという問題がある。また多量の被覆していないポリマーが固りとなる。

【1005】従って、無機微粒子をポリマーで容易に被覆しカプセル化することができるが、無機微粒子の機能性が高まり利用分野が広がるものと予想されるが、従来は良好な方法ではなかった。特に、無機微粒子の表面を反応性を有する有機高分子で簡単に被覆することができれば一層好ましく、良好な被覆方法の出現が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑み、無機微粒子の表面を反応性を有する有機高分子により工業的にカプセル化する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を解決すべく種々検討を重ねた結果、無機微粒子を水性媒体中に分散させた状態で特定の成分の存在下、特定の

モノマーを添加し重合することにより、本発明の目的が達成されることを見出した。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、無機炭酸粒子を長鎖アルギニンモニュマー過塩素酸カルシウムによるカチオン界面活性剤と過塩素酸カルシウム又は過硫酸アンモニウムによる重合開始剤を含む水性媒体中に分散させ、更に、エポキシ基含有モノマーを添加することにより前記炭酸粒子の表面において重合させることを特徴とするエポキシ基含有ポリマーで被覆された無機炭酸粒子の製法に存在する。

10 【0009】以下、本発明の構成につき詳細に説明する。
本発明において対象となる無機微粒子としては、通常、シリカ、アルミナ、シリコン酸化物の微粒子であり、その粒径は例えば、 $1\mu\text{m}\sim 1\text{cm}$ 程度である。これらの微粒子は比表面積が大きい方が好しく、例えば、シリカの場合には、その比表面積は $10\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ である。また、この微粒子はヒドロゲルでもよく、このヒドロゲルとしては、通常、アルミナヒドロゲル、シリカアルミナヒドロゲル、シリカヒドロゲル、ジルコニアヒドロゲル、アルミナヒドロゲル等を用いることが、更にこれらの $\text{O}-\text{ge}-1$ も使用できる。

【0101】本発明では上記微粒子を特定のカチオン界面活性剤及び重合開始剤を含む水性媒体中に分散させるが、この際の分散液中の微粒子の濃度としては、通常 1~20 重量%である。この微粒子濃度がありすぎるとの好ましくない。この微粒子濃度が起りやすくなるのと好ましくない。カチオン界面活性剤である長鎖アルキルアミンモニウム四級塩としては、通常、C₈~₁₈のものであり、具体的には、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTABr)、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド等を用いることができる。このカチオン界面活性剤の使用量は、通常、微粒子に対して 0.1~10 重量%である。

【0011】また、共存させる過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムの使用量は、通常、長鎖アルキルアンモニウム塩に対して2〜4モル倍とする、と、微粒子表面に重合開始剤として働く難溶性の塩が形成され、その結果、重合において微粒子表面がポリマーによって良好に被覆されるので好ましい。なお、上記難溶性の塩としては、例えば、過硫酸セチルトリメチルアンモニウム)〔 $C_{16}H_{33}N^+ (CH_3)_3$ 〕 $_2S_2O_8^-$ 〕である。

【0012】次に、本発明では上記分散液にエポキシ基含有モノマーを添加し重合を行うことにより、微粒子をエポキシ基含有ポリマーで被覆することが、ここで用いるモノマーとしては、通常、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートなどのグリシジル基を含有するビニル系モノマーである。このモノマーの使用量は微粒子表面を被覆できる程度のポリマーが生成する量で十分であり、あまり多いと微粒子が凝集する恐れもある。通常、微粒子に対して5〜100重量%である。ま

た、本発明では、例えば、エチレングリコールジアクリレート又はエチレングリコールジメタクリレートなどの架橋性モノマーを少量併用することもできる。

【0013】重合開始は公知法に従って、分散状態に保たれた系内を窒素ガスなどの不活性ガスで窒気した後、例えば、40〜60℃の重合温度に加熱することにより行なうことができる。なお、重合開始剤としてNaHSO₃又はアミン類などの還元剤を併用してレドックス系開始剤とした場合には、より低温にて重合させることも可能である。

【0014】

【作用】本発明は、まず無機微粒子を水媒体中にC₆₀〜18程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム或は過硫酸アンモニウムとともに分散させることにより、微粒子の表面上に難溶性の複塩を沈着して形成させる。次に、この懸濁液にエポキシ基含有ポリマーを添加すると、上記微粒子の表面上の複塩が重合を開始する開始剤の役割をして、該表面上で前記モノマーの重合が行われる。それによってエポキシ基含有ポリマーで表面が被覆された無機微粒子を得ることができる。そして、重合終了後、微粒子を分別し、必要に応じて、洗浄、乾燥し製品を回収することができる。

【0015】

【実施例】次に、本発明を実施例を挙げて更に具体的に*

	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	エポキシ基量 (mol/g)	重合による 凝集
実1	148	0.87	1.27×10^{-4}	なし
実2	103	0.50	2.42×10^{-3}	なし
実3	36	0.14	8.53×10^{-3}	一部凝集物あり

【0019】〔比表面積の測定〕柴田科学(株)製表面積計SA-1000を用いて、窒素ガスの吸着を利用したBET法により求め、シリカ1g当りの比表面積を算出した。

〔細孔容積の測定〕CARLO ELBA社製POROSIMETER 2000型を用いて、カプセル化シリカの細孔容積を水銀圧入法により求め、シリカ1g当りの値を算出した。

〔ポリマー中のエポキシ基の定量〕30ml三角フラスコにポリマーに換算して0.1gになるようにカプセル化シリカを仕込み、エポキシ基に対して2倍当量になるように0.1N塩酸水溶液を加え、所定時間25℃の恒温槽中で振盪させた。反応後、上澄み液1mlを取り出して、含まれるHClの量を指示薬としてフェノールフタレインを用いて、0.01N水酸化ナトリウム水溶液※

*説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に制約されるものではない。

実施例1

50mlフラスコにセチルトリメチルアンモニウムブロマイド0.10g、過硫酸カリウム0.027g及びイオン交換水25mlを仕込み、これにシリカ微粒子(粒径7μm、細孔径150オングストローム)1.0gを添加し30分間、攪拌処理した後、これに、グリシジルメタクリレート0.710gを添加し、窒素雰囲気下、1050℃の温度で攪拌しながら24時間、重合を行なった。

【0016】重合後、重合禁止剤であるクロベン0.1gを添加した後、混合物により微粒子を分別し、微粒子を蒸留水、メタノールで順次洗浄し乾燥した。この重合により、微粒子の凝集は全くなく、ポリマーにより良好に被覆された無機微粒子が回収された。

【0017】ここで回収された微粒子につき、比表面積、細孔容積及び表面ポリマー中におけるエポキシ基量を測定した結果を下表に示す。

20 実施例2〜3

実施例1の方法において、

【0018】

【表1】

※で滴定して求め、反応した当量数を計算することによってエポキシ基の反応率を求めた。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、エポキシ基含有ポリマーを被覆された無機微粒子を効率的に製造することができる。この微粒子は表面にエポキシ基と言う反応性基を有するので、例えば、固定化触媒、各種クロマトグラフィー用充填剤、医療材料などの機能性複合微粒子として使用することができる。

【0021】例えば、本発明の微粒子はベンジリアミンやピクリルアミンなどのアミン、又は塩化水素などの酸とエポキシ基とが反応するので、これらの反応を利用して酵素の固定化、クロマト用吸着分離担体、固定化触媒などとして応用することが期待できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 9 C 3/10

識別記号

P C B

片内整理番号

6904-4J

F I

技術表示箇所

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the process of the inorganic particles covered with epoxy group content polymer, and relates to the process of the inorganic particles covered and functionalized with the organic high polymer which has reactivity in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]Before, the thing using various kinds of spherical resin is known, for example as a carrier of adsorbent or an enzyme, etc. However, as for this kind of resin, since the raw material is only organic polymer, there is a problem in heat resistance, organic solvent-proof nature, a mechanical strength, etc. Therefore, in order to compensate the above-mentioned fault, what performed the surface treatment to the inorganic powder of the porosity which consists of metallic oxides etc. is proposed.

[0003]The method of covering the surface of inorganic powder with an organic matter, using coupling agents, such as the Silang system, as the one method of this surface treatment is known. However, in this method, there were faults, like use an expensive silane coupling agent, and also a process becomes complicated, and cost becomes high.

[0004]If a vinyl monomer etc. tend to be used and it is going to cover the surface of inorganic powder with organic polymer instead of using the above-mentioned coupling agent, An inorganic powder comrade is tied up with organic polymer, it condenses and there is a problem that will become massive or the fine pores of a powder surface will be plugged up as a polymerization progresses. moreover -- a lot of polymer which has not been covered solidifies -
- ** -- **

[0005]Therefore, when inorganic particles could be easily covered with polymer and could be encapsulated, it was expected that the functionality of inorganic particles increased and a field of the invention spread, but there was no good method conventionally. When the surface of

inorganic particles could be especially covered with the organic high polymer which has reactivity easily, it was much more desirable, and the appearance of the good coating method was demanded.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the method of encapsulating the surface of inorganic particles industrially advantageous with the organic high polymer which has reactivity in view of the above-mentioned actual condition.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that the purpose of this invention was attained by adding a specific monomer and polymerizing under existence of a specific ingredient, where inorganic particles are distributed in an aqueous medium, as a result of repeating examination variously that the above-mentioned purpose should be solved.

[0008]Namely, a gist of this invention is distributed in an aqueous medium containing a polymerization initiator which consists of a cationic surface active agent, potassium persulfate, or ammonium persulfate which consists inorganic particles of long chain alkyl ammonium salt, It consists in a process of inorganic particles covered with epoxy group content polymer making it polymerize in the surface of said particle by adding an epoxy group content monomer.

[0009]Hereafter, it explains to details per composition of this invention. In this invention, as inorganic target particles, it is particles, such as silica, alumina, and zirconia, and the particle diameter is usually 1 micrometer - about 1 μm . These particles have the preferred one where specific surface area is larger, for example, when it is silica, the specific surface area is 10-1000 m^2/g . Hydrogel may be sufficient as this particle, and as this hydrogel, it can use alumina hydrogel, silica-alumina hydrogel, silica hydrogel, zirconia hydrogel, alumina hydrogel, etc., and also can also usually use these Co-gel.

[0010]Although the above-mentioned particles are distributed in this invention in an aqueous medium containing a specific cationic surface active agent and a polymerization initiator, as concentration of particles in dispersion liquid in this case, it is usually 1 to 20 % of the weight. Since condensation of particles will take place easily at the time of a next polymerization if this particulate concentration is too high not much, it is not desirable. As the fourth class of long chain alkylammonium salt which is a cationic surface active agent, Usually, are a thing of $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ and specifically, Sept Iles trimethylammonium bromide (CTABr), octyl trimethylammonium bromide, lauryl trimethylammonium bromide, stearyl trimethylammonium bromide, etc. can be used. The amount of this cationic surface active agent used is usually 0.1 to 10 % of the weight to particles.

[0011]The amount of the potassium persulfate used or ammonium persulfate made to live

together, Usually, if it is 2-4-mol twice to long chain alkyl ammonium salt, since poorly soluble double salt which works as a polymerization initiator will be formed in the particle surface and the particle surface will be covered with polymer good in a polymerization as a result, it is desirable. The above-mentioned poorly soluble double salt is persulfuric acid JI (Sept Iles trimethylammonium) $\{[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3]_2S_2O_8\}$, for example.

[0012]Next, although epoxy group content polymer covers particles in this invention by polymerizing by adding an epoxy group content monomer to the above-mentioned dispersion liquid, As a monomer used here, it is usually a vinyl system monomer containing glycidyl groups, such as glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate. When quantity which polymer of a grade which can cover the particle surface generates is enough as the amount of this monomer used and there is, it also has a possibility that particles may condense and is usually 5 to 100 % of the weight to particles. [not much much] In this invention, a little cross-linking monomers, such as ethylene glycol diacrylate or ethylene glycol dimethacrylate, can also be used together, for example.

[0013]After a polymerization start carries out aeration of the inside of a system maintained at a dispersion state with inactive gas, such as nitrogen gas, in accordance with a well known method, it can be performed by heating in polymerization temperature of 40-60 °C. When reducing agents, such as $NaHSO_3$ or amines, are used together as a polymerization initiator and it is considered as a redox system initiator, it is possible to also make it polymerize at low temperature more.

[0014]

[Function]The hyphrogamy inside of the body is made to distribute inorganic particles first in this invention with long-chain the fourth class of alkylammonium salt, potassium persulfate, or ammonium persulfate about $C_{16} - C_{18}$.

Therefore, poorly soluble double salt is made to deposit and form on the surface of particles. Next, if an epoxy group content monomer is added to this suspension, the double salt on the surface of the above-mentioned particles will carry out the role of the initiator which starts a polymerization, and the polymerization of said monomer will be performed on this surface. The inorganic particles with which the surface was covered by it by epoxy group content polymer can be obtained. And particles are filtered after the end of a polymerization, necessity is accepted, it can wash and dry and products can be collected.

[0015]

[Example]Next, although an example is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not restrained by description of the following examples unless the gist is exceeded.

In 150 ml of examples flask, the Sept Iles trimethylammonium star's picture 0.10g, Prepare the

potassium persulfate 0.027g and 25 ml of ion exchange water, add to this, and 1.0 g of silica particles (the particle diameter of 7 micrometers, pole diameter of 150 Å) For 30 minutes, After carrying out agitation treatment, 0.710 g of glycidyl methacrylate was added, and the polymerization was performed to this under a nitrogen atmosphere for 24 hours, stirring at the temperature of 50 °C.

[0016]After the polymerization, after adding the clo pen 0.1g which is polymerization inhibitor, particles were filtered with the mixture, and aqua destillata and methanol washed particles one by one, and it dried. By this polymerization, there is no condensation of particles and the inorganic particles covered with polymer good were collected.

[0017]Lessons is taken from the particles collected here and the result of having measured specific surface area, pore volume, and the amount of epoxy groups in surface polymer is shown in the following table.

In the method of two to example 3 Example 1, [0018]

[Table 1]

	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	エポキシ基量 (mol/g)	重合による 凝集
実1	148	0.87	1.27×10^{-4}	なし
実2	103	0.50	2.42×10^{-3}	なし
実3	36	0.14	8.53×10^{-3}	一部凝集物あり

[0019][Measurement of specific surface area] It asked with the BET adsorption method using adsorption of nitrogen gas using Shibata Science tabulation planimeter SA-1000, and the specific surface area per 1g of silica was computed.

[Measurement of pore volume] Using the POROSIMETER 2000 type by CARLO ELBA, it asked for the pore volume of encapsulation silica with the method of mercury penetration, and the value per 1g of silica was computed.

[Fixed quantity of the epoxy group in polymer] Encapsulation silica was taught so that it might convert into polymer at a 30-ml Erlenmeyer flask and might be set to 0.1 g, 0.1N hydrochloric acid aqueous solution was added so that it might become the equivalent twice to an epoxy group, and it was made to shake in the thermostat of 25 °C of predetermined time. 1 ml of supernatant liquid was taken out after the reaction, and the conversion of the epoxy group was searched for by using quantity of HCl contained as an indicator by calculating the number of equivalent which titrated, and asked and reacted in 0.01N sodium hydroxide solution using phenolphthalein.

[0020]

[Effect of the Invention]According to this invention, the inorganic particles which had epoxy

group content polymer covered can be manufactured efficiently. Since this particle has a reactant group said to the surface as an epoxy group, it can be used as functional complex particulates, such as a fixed catalyst, various bulking agents for chromatography, and a medical material, for example.

[0021]For example, since acid and epoxy groups, such as amine, such as benzylamine and picryl amine, or hydrogen chloride, react, the particles of this invention can expect to apply as immobilization of an enzyme, the adsorption separation carrier for chromatography, a fixed catalyst, etc. using these reactions.

[Translation done.]